



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06049235 A**(43) Date of publication of application: **22.02.94**

(51) Int. Cl.
C08J 5/18
B32B 3/26
B32B 27/36
B65D 81/14
C08G 18/42
C08G 63/16
C08G 63/91
// C08L 67:00

(21) Application number: **04206799**(22) Date of filing: **03.08.92**(71) Applicant: **SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD**(72) Inventor: **SAKAGUCHI FUMIO**
FUJIMAKI TAKASHI**(54) CUSHIONING MATERIAL AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a filmy or sheetlike cushioning material having excellent processability, gas barrier properties, etc., readily disposable because of its biodegradability and reduced heat of combustion, having a great number of independent projected air holes by using a specific raw material.

CONSTITUTION: An embossed film or sheet comprising an aliphatic polyester composed of a glycol (e.g. ethylene glycol) and an aliphatic dicarboxylic acid (e.g. succinic acid) as main components, having no projected protrusions on the whole face, is thermally fused a plain film or sheet comprising the aliphatic polyester to give the objective product. An aliphatic polyester having 25,000-70,000 number-average molecular weight, 60-120°C melting point and 0.03-3wt.% urethane bond amount obtained by making an aliphatic polyester polyol

prepolymer having ³10,000 number-average molecular weight and ³60°C melting point synthesized by using a glycol removal reaction catalyst into a high-molecular weight polymer with a coupling agent is preferable as the aliphatic polyester.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49235

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 3/26		7016-4F		
27/36		7258-4F		
B 6 5 D 81/14	C	7191-3E		
C 0 8 G 18/42	N D W	8620-4J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-206799

(22)出願日 平成4年(1992)8月3日

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 阪口 文雄

東京都三鷹市井の頭1-3-6

(72)発明者 藤巻 隆

神奈川県横浜市港南区野庭町634 4-442

(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 緩衝材およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルムまたはシート状の緩衝材において、前記緩衝材がグリコールと脂肪族ジカルボン酸を主な構成単位とする脂肪族ポリエステルから形成されている緩衝材。

【効果】 独立した空気孔の空気密閉性に優れた緩衝機能を有し、被包装物をきわめて緊密に包装し、長時間の輸送にも優れた機能を発揮する。また、使用後の廃棄にあたり、生分解性を有するため、土中に埋没すれば6ヶ月後には元の形態をとどめないまでに崩壊し、かつ発熱量が6,000cal/g以下と低いので容易に焼却することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材において、前記緩衝材がグリコールと脂肪族ジカルボン酸を主な構成単位とする脂肪族ポリエステルから形成されていることを特徴とする緩衝材。

【請求項2】 脂肪族ポリエステルが数平均分子量25,000~70,000、融点60~120℃である請求項1記載の緩衝材。

【請求項3】 脂肪族ポリエステルが数平均分子量が5,000以上、融点が60℃以上の脂肪族ポリエステルポリオールとポリオール100重量部に、0.1~5重量部のシイソリアナートを反応させて得られるものである請求項1または請求項2記載の緩衝材。

【請求項4】 グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主な構成単位とする脂肪族ポリエステルから形成された凸状の突起を全面に有するエンボスフィルムまたはシートを、前記脂肪族ポリエステルから形成された平滑フィルムまたはシートに熱融着することを特徴とする多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材の製造方法。

【請求項5】 脂肪族ポリエステルが数平均分子量25,000~70,000、融点60~120℃である請求項4記載の緩衝材の製造方法。

【請求項6】 脂肪族ポリエステルが数平均分子量が5,000以上、融点が60℃以上の脂肪族ポリエステルポリオールとポリオール100重量部に、0.1~5重量部のシイソリアナートを反応させて得られるものである請求項4または請求項5記載の緩衝材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、使用前および使用時には空気の保持に優れ、使用後は生分解性を有し、燃焼熱量が少ないために廃棄処分が容易である、多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 緩衝材の一つに、多数の独立した空気孔を設けたシート状あるいはフィルム状の成形物が広く使用されている。緩衝材の原料としては、成形加工特性と品質特性との優れたポリオレフィンの理由から、ポリオレフィンが使用されるのが一般的である。ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、アクリレート共重合体等が用いられる。この中で、低密度ポリエチレンが成形性、機械特性に優れ、かつ経済的理由から広く使用されている。

【0003】 しかし、従来のポリオレフィンを原料に用いたシート状あるいはフィルム状緩衝材では緩衝性能が充分でなかった。そのためポリオレフィン製の緩衝材

で重量物を包装したり、包装物を長時間にわたり輸送したり、より緊密な包装を必要とする場合に空気孔から空気が散逸し被包装物が損傷することがあった。

【0004】 従来より緩衝材を形成する低密度ポリエチレンフィルムの厚みは、40~150ミリメートルであるものが好ましく使用されている。しかし、厚みが40ミリメートル未満の場合には、空気孔内の空気の保持が低く、長時間にわたる輸送時の緩衝能力あるいは重量物の緩衝性が維持されない。一方、厚みが150ミリメートルを超える場合は、フィルムあるいはシートから空気孔の凸形状の形成が困難となる等の制限がある。

【0005】 一般に、緩衝材で重量物を包装したり、包装物を長時間にわたり輸送したり、より緊密な包装を必要とする場合には、フィルムあるいはシートの厚みを薄くすることが望ましい。しかし厚みを薄くすると、前記の如く空気孔内の空気が散逸し易く緩衝機能が低下し、場合によっては被包装物が損傷することさえあった。

【0006】 また、ポリオレフィンを原料とする緩衝材は、使用後は繰り返し再使用されることは少なく、廃棄されることが一般的である。ポリオレフィンを原料に使用している場合は、ポリオレフィンの特性から、容易に自然崩壊(例えば生分解)しないため廃棄処理に問題があった。そのために焼却による廃棄が一般的であるが燃焼カロリーが10,000cal/g以上と大きく燃焼廃棄も困難を伴っている。

【0007】 従って、緩衝材の分野においても、環境保護の立場から加工性、ガスバリアー性および機械的強度に優れ、かつ生分解可能な合成樹脂系を原料とする多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材の出現が強く望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記ポリオレフィンを原料とする多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材の欠点を克服し、加工性、ガスバリアー性、および機械的強度に優れ、かつ微生物によって分解でき、また燃焼カロリーが6,000cal/g以下と小さくして使用後に廃棄処分し易い、多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記した従来のポリオレフィンを原料とする緩衝材の欠点を改良すべく種々検討した結果、特定の脂肪族ポリエステルを原料として使用することにより、上記目的が達成されることを見出した。

【0010】 すなわち、本発明の第1は、多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材において、前記緩衝材がグリコールと脂肪族ジ

カルボン酸を主な構成単位とする脂肪族ポリエステルから形成されていることを特徴とする緩衝材に関する

【0011】本発明の第2は、脂肪族ポリエステルが数平均分子量25,000~70,000、融点60~120℃である第1発明に記載の緩衝材に関する。

【0012】本発明の第3は、脂肪族ポリエステルが数平均分子量が5,000以上、融点60℃以上の脂肪族ポリエステルポリオールとポリマー100重量部に、0.1~5重量部のジイソシアナートを反応させて得られるものである第1または第2発明に記載の緩衝材に関する

【0013】本発明の第4は、グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主な構成単位とする脂肪族ポリエステルから形成された凸状の突起を全面に有するエンボスフィルムまたはシートを、前記脂肪族ポリエステルから形成された平滑フィルムまたはシートに熱融着することを特徴とする多数の独立した凸状の突起空気孔を有するフィルム状またはシート状の緩衝材の製造方法に関する

【0014】本発明の第5は、脂肪族ポリエステルが数平均分子量25,000~70,000、融点60~120℃である第4発明に記載の緩衝材の製造方法に関する。

【0015】本発明の第6は、脂肪族ポリエステルが数平均分子量が5,000以上、融点60℃以上の脂肪族ポリエステルポリオールとポリマー100重量部に、0.1~5重量部のジイソシアナートを反応させて得られるものである第4または第5発明に記載の緩衝材の製造方法に関する

【0016】本発明で使用する脂肪族ポリエステルは、グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体を主な構成単位とするものであるが、分子量を十分に高くするため、両端に大多数の、また分子内に少数のヒドロキシル基を有する比較的高分子量の脂肪族ポリエステルポリオールとポリマーを合成した後カプリング剤により、更にこれらポリマーをカップリングさせたものが好ましい。特に有利に使用される脂肪族ポリエステルポリマーは、グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体とを反応せしめて得られる両末端基が実質的にヒドロキシル基であり、数平均分子量が5,000以上、好ましくは10,000以上の比較的高分子量で、融点60℃以上の飽和脂肪族ポリエステルポリオールである。

【0017】数平均分子量が5,000未満、例えば2,500程度であると、脂肪族ポリエステルポリオールとポリマー100重量部に対して、0.1~5重量部という少量のカプリング剤を用いても良好な物性を有する脂肪族ポリエステルを得ることができない。数平均分子量が5,000以上の脂肪族ポリエステルポリオールを用いることは、ヒドロキシル価が30以上であり、少量のカプリング剤の使用で、溶融状態といった

過酷な条件下でも反応中にゲルを生ずることなく、高分子量脂肪族ポリエステルを合成することができる。

【0018】用いられるグリコールとしては、例えばエチレングリコール、メタキシレンジオール-1,4、ネオペンチレングリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、メタノール等があげられる。エチレングリコールも利用することができる。これらのグリコールは併用しても良い。

【0019】グリコールと反応して脂肪族ポリエステルを形成する脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、トデカ酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、或いはそのジメチルエステル等の低級アルコールエステル等があり、これらは市販されているので本発明に利用することができる。脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体は併用しても良い。これらの化合物は予め低分子のエステルとしておいて脱グリコール反応により高分子量化しても良い。

【0020】これらグリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体は脂肪族系が主成分であるが、少量の他成分、例えば芳香族系を併用しても良い。但し、他成分を導入すると生分解性が悪くなるため、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

【0021】当然のことながら、例えば、長鎖長の分枝を導入して分子量分布を広げることによって優れた物性をもつフィルムおよびシートにするために、目的を損なわない範囲内で、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸（またはその酸無水物）、三価以上の多価カルボン酸（またはその酸無水物）等の成分の併用は可能である。

【0022】三価以上の多価アルコール成分の例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット等があげられる。また、脱水した形のモノエギン化合物であるグリッドールも使用し得る。この成分の量は、脂肪族ジカルボン酸（またはその酸無水物）成分全体100モル%に対して、0.1~5モル%であり、エステル化の当初から加えるのが良い。

【0023】多価オキシカルボン酸（またはその酸無水物）成分は、市販品がいずれも利用可能ではあるが、低コストで入手できるという点からは、クエン酸、酒石酸ならびにクエン酸が好適である。この成分の量は、脂肪族ジカルボン酸（またはその酸無水物）成分全体100モル%に対して、0.1~5モル%であり、エステル化の当初から加えることができる。

【0024】三価以上の多価カルボン酸（またはその酸無水物）成分の例としては、トリメチン酸、クロカルボン酸、無水トリメチン酸、無水クロカルボン酸、ヘキサメチン酸、無水ヘキサメチン酸、シクロヘキサメチン酸、無水シクロヘキサメチン酸等があげられる。特に、無

水トリメチル酸、無水ヒドロキソト酸等が好適である。この成分の量は、脂肪族カルボン酸(またはその酸無水物)成分全体100重量%に対して、0.1~5重量%であり、エステル化の当初から加えることができる。

【0025】本発明で用いられる脂肪族ポリエステル用ポリエステルポリオールプレポリマーは、尚末端基が実質的にヒドロキシル基であるか、そのためには合成反応に使用する主成分のグリコールおよび脂肪族カルボン酸(またはその誘導体)の使用割合は、グリコールをいく

ぶん過剰に使用する必要がある。
【0026】比較的高分子量のポリエステルポリオールプレポリマーを合成するには、エステル化に続く脱グリコール反応の際に、脱グリコール反応触媒を使用することが必要である。脱グリコール反応触媒としては、例えばアセトアセチル型チタンキレート化合物、並びに有機アルコキシチタン化合物等のチタン化合物があげられる。これらのチタン化合物は併用できる。これらの例としては、例えばシアセトアセチルオキシチタン(日本化学産業(株)社製「ナーセムチタン」)、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等があげられる。チタン化合物の使用割合は、ポリエステルポリオールプレポリマー100重量部に対して0.001~1重量部、望ましくは0.01~0.1重量部である。チタン化合物はエステル化の最初から加えても良く、また脱グリコール反応の直前に加えても良い。

【0027】この結果、ポリエステルポリオールプレポリマーは通常数平均分子量5,000以上、好ましくは10,000以上、融点60℃以上のものが容易に得られ、結晶性があれば一層好ましい。

【0028】本発明の脂肪族ポリエステルを得るためには、更に数平均分子量が5,000以上、望ましくは10,000以上の末端基が実質的にヒドロキシル基であるポリエステルポリオールプレポリマーに、更に数平均分子量を高めるためにカップリング剤が使用される。カップリング剤としては、ジイソシアナート、オキサソリン、シエボキ化合物、多価酸無水物等があげられ、特にジイソシアナートが好適である。なお、オキサソリンやシエボキ化合物の場合はヒドロキシル基を酸無水物等と反応させ、末端をカルボキシル基に変換してからカップリング剤を使用することが必要である。

【0029】ジイソシアナートには特に制限はないが、例えば次の種類があげられる。(2,4-トリス(ジイソシアナート)1,2,4-トリス(ジイソシアナート)と2,6-ビス(ジイソシアナート)との混合体、シエボキメタジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、4,4'-メチレンジイソシアナート、ホスホキシレンジイソシアナート、ジイソシアナート、オキサメチレンジイソシアナート、イソヘキサメチレンジイソシアナート、特にヘキサメチレン

ジイソシアナートが生成樹脂の色相、ポリエステル添加時の反応性等の点から好ましい。

【0030】これらのカップリング剤の添加量は、ポリエステルポリオールプレポリマー100重量部に対して0.1~5重量部、望ましくは0.5~3重量部である。0.1重量部未満ではカップリング反応が不十分であり、5重量部を超えるとケル化が発生する。

【0031】添加は、ポリエステルポリオールプレポリマーが均一な溶融状態であり、容易に撚拌可能な条件下で行われることが望ましい。固形状のポリエステルポリオールプレポリマーに添加し、エクストルーダーを通して溶融、混合することも不可能ではないが、脂肪族ポリエステル製造装置内か、或いは溶融状態のポリエステルポリオールプレポリマー(例えばローター内での)に添加することが実用的である。

【0032】本発明においては、前記、脂肪族ポリエステルポリオールプレポリマーを合成した後、カップリング剤により高分子量化した脂肪族ポリエステルの他に、カップリング剤を使用せず、グリコールと多塩基酸またはその誘導体、または少量の多価モノマーをエステル化し、生成したポリエステルポリオールを脱グリコール触媒の存在下、180~230℃の温度および0.005~0.1mmHgの高真空下で脱グリコール反応を行って得られる、カップリング剤を含まない高分子量の脂肪族ポリエステルも使用することができる(特願平4-122205号)。

【0033】上記に示した2方法で得られた脂肪族ポリエステルのうちで、本発明の緩衝材の原料として特に有効に使用できるものは、数平均分子量が25,000~70,000、融点60~120℃のものが好ましい。かつカップリング剤によって高分子化した脂肪族ポリエステルのウレタン結合量が0.03~3重量%のものが好ましい。数平均分子量が25,000未満では強度面でやや脆い性質となり、実用上好ましくない。一方、数平均分子量が70,000を超えると、成形加工性に劣る。また、融点60℃未満では、耐熱性が不十分で実用的な緩衝材が得られず、120℃を超えるものは製造が困難である。ウレタン結合量はC₁₃NMRにより測定され、仕込み量とよく一致する。ウレタン結合量が0.03重量%未満ではウレタン結合による高分子量化の効果が少なく脆く、3重量%を超えるとケル化が発生する。

【0034】本発明の脂肪族ポリエステルは、成形加工性に優れており、従って従来のポリオレフィンからなる樹脂状あるいはゴム状緩衝材を形成する熱可塑性成形条件で十分加工成形できる。すなわち、従来の空気冷たい押し出し法、水冷押し出し法、油冷押し出し法、水浴成形法が適用されている押し出し成形加工方法が本発明の脂肪族ポリエステルゴム状あるいは樹脂状の成形方法として適用が可能なことである。

【0035】本発明の脂肪族ポリエステルを空冷インフレーションによるフィルム成形法としては例えば、5.5mmφのスクリーン径、5.0mmφのインフレーションダイスを有する成形機を使用して、130～170℃の成形温度でフィルム厚みが20～100ミリのクロンのフィルム成形が可能である。また空冷方式のかわりに水冷方式のインフレーション法でも十分に目的を達し、透明性の良いフィルムが得られる。

【0036】本発明の緩衝材は、脂肪族ポリエステルを原料として成形されたエンボスフィルムまたはシートに熱融着させることによって製造することができ、二枚のフィルムまたはシートを使用して緩衝材を製造するには、次の方法が採用される。まず、フィルムまたはシートの一枚目を周面に多数の凹部を有する加熱されたカレンダーロールに巻き付けて、凸状突起を全面に有するエンボスフィルムまたはシートを形成する。同時に二枚目のフィルムまたはシートを平滑な表面を有するカレンダーロール上で加熱しながら一枚目のエンボスフィルムまたはシートを熱融着させて、独立した凸状突起形状の空気孔を形成したフィルム状あるいはシート状緩衝材を得る。

【0037】また、他の緩衝材の製造方法としては、例えば5.5mmφのスクリーン径を有する押出機と4.0mm幅のTダイスからなるTダイ成形機を用いて、170～200℃の成形温度で成形した厚みが70～200ミリのクロンのシートを成形し、このシートを用いて上記に記載した方法でシート状あるいはフィルム状緩衝材料を形成することができ、

【0038】更に、他の緩衝材の製造方法としては、例えば2台のTダイ成形機を同時使用して1台目のTダイ成形機でエンボスフィルムあるいはシートを成形し、同時に2台目のTダイ成形機で平滑フィルムあるいはシートを成形し同時に熱融着により所定の緩衝材料を得ることも可能である。

【0039】本発明に使用される脂肪族ポリエステルには、必要に応じて一般に用いられている滑剤、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、ブローキック防止剤、防曇剤、帯電防止剤、着色剤等の添加剤を配合することも可能である。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。なお、分子量の測定は、次のようにGPC法によった。

使用機種：Shodex GPC SYSTEM-11（昭和電工社製）

溶離液：HPLC（ヘキサブクロロイソプロパノール）5mM CH₃COONa

サンプリングカラム：HFIP-800PおよびHFIP-80M（2本）
リニアゲルカラム：HFIP-800R（2本）

流速（溶離）：0.1ml/min、200μl

操作条件：液流量 1.0ml/min、カラム温度40℃、圧力30 kg/cm²

検出器：Shodex RI

分子量スタンダード：PMMA（Shodex STANDARD M 75）

また、空気孔の空氣の保持性能は厚みが同じであればその材質の空氣透過度に依存する。本発明で使用した脂肪族ポリエステルを空氣透過度は、従来の原料である低密度ポリエチレンと比較して、ASTM D1434にて測定した。更に、緩衝材の使用後の廃棄については、従来の低密度ポリエチレンと比較して、材料を土中に埋没させて観測した。

【0041】実施例1

撹拌機、分留コンデンサー、温度計を付した700Lの反応器を窒素置換してから、1、4-ブタンジオール18.3kg、コハク酸22.4kgを仕込んだ。窒素気流中において昇温を行い、200℃にて3時間、更に窒素を停止して20～2mmHgの減圧下に3.5時間におたり脱水縮合によるエステル化反応を行った。採取された試料は、酸価が9.2mg/g、数平均分子量(Mn)が5,160、また重量平均分子量(Mw)が10,670であった。引続いて、常圧の窒素気流下に触媒のテトライソプロポキシチタン3.4gを添加した。温度を上昇させ、温度215～220℃で15～0.2mmHgの減圧に5.5時間、脱グリコール反応を行った。採取された試料は数平均分子量(Mn)が16,800、また重量平均分子量(Mw)が43,600であった。このポリエステル(A1)は凝縮水を除くと収量は33.9kgであった。

【0042】ポリエステル(A1)33.9kgを入れた反応器にヘキサメチレンジイソシアナート5,420gを添加し、約190℃で1時間カップリング反応を行った。粘度は急速に増大したが、ゲル化は生じなかった。次いで抗酸化剤としてイルガノックス1010（チバガイギー社製）を1,700gおよび滑剤としてステアリン酸カルシウムを1,700g加えて、更に30分間撹拌を続けた。この反応生成物をエクストルーダーにて水中に押し出し、カッターで裁断してペレットにした。90℃で6時間、真空乾燥した後のポリエステル(B1)の収量は30.0kgであった。

【0043】得られたポリエステル(B1)は、僅かにアイソリニア調白色ワックス状結晶で、DSC法により測定した融点が110℃、数平均分子量(Mn)が35,500、重量平均分子量(Mw)が170,000、JIS-K7210により測定したMFR(190℃)は1.0g/10分、密度は1.2g/cm³であった。

【0044】このポリエステル(B1)を5.5mmφのスクリーン径、5.0mmφのインフレーションダイスからなる押出機を使用して、150℃の成形温度でフィルム厚みが2.5ミリクロン、および50ミリミクロンの2種類のフィルムを空冷法で成形した。得られた2.5ミリミクロンのフィルムの空氣透過率はASTM D1434で

50.0 cc/atm・m²・2.4 hrs・2.5 mμであった。

【0045】得られた2.5ミリミクロンのフィルムを周面に多数の凹部を有する120℃に加熱されたカレンダーロールに巻き付けて、凸状突起を全面に有するエチレンポリスフィルムを成形した。一方同じ成形機を用いて同様に50ミリミクロンのフィルムを成形した。両方のフィルムを平滑な周面を有する90℃に加熱されたカレンダーロール上で2.5ミリミクロンのエチレンポリスフィルムを50ミリミクロンのフィルム上に熱融着させて、独立した凸状突起形状の空気孔を形成したシート状緩衝材を得た。

【0046】得られたシート状緩衝材を3.3cm四方に切断し、凸状突起が上向きになるように50枚積み重ね、その上に約20kgの重量物を置き約1ヶ月放置した。放置後、空気孔の空気の抜け具合を観察したところ荷重前とかわるところは観察されなかった。また、3.3cm四方に切断したシート状緩衝材1枚を地地下5cmの上中に埋設し、放置した。約6ヶ月後に埋設したシートを掘り起こしたところ原形をととめないまでに崩壊していた。

【0047】比較例1

一般に市販されている、MFRが1.0 g/10分、密度0.92 g/cm³の低密度ポリエチレンを使用して、実施例1と全く同様の条件で2.5ミリミクロンのフィルムと50ミリミクロンのフィルムを成形した。この2.5ミリミクロンのフィルムの空気透過率は2, 50.0 cc/atm・m²・2.4 hrs・2.5 mμであった。次に、実施例1と全く同じ条件でシート状緩衝材を成形した。得られたシート状緩衝材を3.3cm四方に切断し、50枚積み重ねてその上に約20kgの重量物を置き約1ヶ月放置した。放置後、空気孔の空気の抜け具合を観察したところ空気孔の厚み方向が約半減していることが観察された。また、3.3cm四方に切断したシート状緩衝材1枚を地地下5cmの上中に埋設し、放置した。約6ヶ月後に埋設したシートを掘り起こしたところなんら変化なく原形のまま掘り起こされた。

【0048】実施例2

700Lの反応機を窒素置換してから、1, 4-ブタンジオール17.7kg、コハク酸19.8kg、アジピン酸2.5kgを仕込んだ。窒素気流下に昇温を行い、190～210℃にて3.5時間、更に窒素を停止して20～22mmHgの減圧下にて3.5時間におき脱水分離によるエステル化反応を行った。採取された試料は、酸価が9.6mg/g、数平均分子量(Mn)が6, 100、また重量平均分子量(Mw)が12, 200であった。引続いて、常圧の窒素気流下に触媒のジブチルジキシルホスフィン酸2.0gを追加した。温度を上昇させ、温度210～220℃にて1.5～0.2mmHgの減圧下にて6.5時間、脱グリコール反応を行った。採取された試料は数平均分子量(Mn)が17, 300、また重量平均分子量(Mw)が46, 400であった。このポリエステル(A2)は、凝

縮水を除くと収量は33.7kgであった。

【0049】ポリエステル(A2)33.3kgを含む反応器にヘキサメチレンジイソシアナート4.66kgを追加し、180～200℃にて1時間カッピング反応を行った。粘度は急速に増大したが、ゲル化は生じなかった。次いで、抗酸化剤としてイルカノックス1010(チバカイギン社製)を1.70kgおよび増剤としてステアリン酸カルシウムを1.70kgを加えて、更に30分間攪拌を続けた。この反応生成物をエクストルーダーにて水中に押し出し、カンターで裁断してペレットにした。90℃で6時間、真空乾燥した後のポリエステル(B2)の収量は30.0kgであった。

【0050】得られたポリエステル(B2)は、僅かにアイソリー調の白色ワックス状結晶で、融点が103℃、数平均分子量(Mn)が36, 000、重量平均分子量(Mw)が200, 900、MFR(190℃)は0.52 g/10分、オルトクロロフェノールの10%溶液の粘度は680ポイズ、温度190℃、剪断速度100 sec⁻¹における溶融粘度2.2×10⁴ポイズであった。

20 【0051】このポリエステル樹脂(B2)をスクリーン径40mmφ、L/D=2.8の押出機を用い、樹脂温度170℃(シリンダーおよびダイス)で、50mmφのスパイラルダイス(リッパギャップ1.2mm)より押し出し、通常の水冷インフレーション方式により、水冷リング(水温10℃)より水で冷却し、引取り速度20mm/min、折径160mm(ブロー比2.0)、厚み50μmのチューブ状フィルムを成形した。冷却条件をコントロールするため水冷リングの水量およびダイスと水冷リングの距離の調整により安定した成膜ができた。空気透過率は60.0 cc/atm・m²・2.4 hrs・2.5 mμであった。

30 【0052】得られたフィルムはヘースが4%、引張破断強度が610kg/cm²と非常に強く、引張伸びも620%と大きく、ヤング率は2, 200kg/cm²で包装用フィルムとして十分な物性が得られた。また、本フィルムは熱板のヒートシーラーで熱融着が可能で、温度115℃、時間1sec、圧力1kg/cm²で1400g・15mm幅のシール強度が得られた。次に、実施例1と全く同じ条件でシート状緩衝材を作製した。得られたシート状緩衝材を3.3cm四方に切断し、50枚積み重ねてその上に約20kgの重量物を置き約1ヶ月放置した。放置後、空気孔の空気の抜け具合を観察したところ荷重前とかわるところは観察されなかった。また、3.3cm四方に切断したシート状緩衝材1枚を地地下5cmの上中に埋設し、放置した。約6ヶ月後に埋設したシートを掘り起こしたところ原形をととめないまでに崩壊していた。

【0053】実施例3

700Lの反応機を窒素置換してから、エチレンジクロール14.5kg、コハク酸2.51kg、アジピン酸4.1kgを仕込んだ。窒素気流下に昇温を行い、190～210℃にて3.5時間、更に窒素を停止して20～22mmHgの減

圧下にて5.5時間にわたり脱水縮合によるエステル化反応を行った。採取された試料は、酸価が8.8mg/g、数平均分子量(Mn)が6,800、また重量平均分子量(Mw)が13,500であった。引続いて、常圧の窒素気流下に触媒のテトライソプロポキシチタン2.0gを添加した。温度を上昇させ、温度210~220℃で15~0.2mmHgの減圧下にて4.5時間、脱クリコール反応を行った。採取された試料は数平均分子量(Mn)が33,400、また重量平均分子量(Mw)が137,000であった。このポリエステル(A3)は凝縮水を除くと収量は323kgであった。

【0054】ポリエステル(A3)323kgを含む反応器にヘキサメチレンジイソシアナート3.23kgを添加し、180~200℃で1時間カッパリング反応を行った。粘度は急速に増大したが、ゲル化は生じなかった。次いで、抗酸化剤としてイルガノックス1010(チバガイギー社製)を1.62kgおよび滑剤としてステアリン酸カルシウムを1.62kgを加えて、更に30分間攪拌を続けた。この反応生成物をエクストルーダーにて水中に押し出し、カッターで裁断してペレットにした。90℃で6時間、真空乾燥した後のポリエステル(B3)の収量は300kgであった。

【0055】得られたポリエステル(B3)は、僅かにアイボリー調の白色ワックス状結晶で、融点が96℃、数平均分子量(Mn)が54,000、重量平均分子量(M

*w)が324,000、MFR(190℃)は1.1g/10分であった。

【0056】このポリエステル(B3)を50mmφおよび50mmφのスクリーン径を有する1ダイン押出機で同時に40ミリミクロンおよび55ミリミクロンの2種類のフィルムを押出し、多数の凹部を有する冷却された引取りロール上で熱融着させ、シート状緩衝材を得た。次に、得られたシート状緩衝材を33cm四方に切断し、50枚積み重ねてその上に約20kgの重量物を置き約1ヶ月放置した。放置後、空気孔の空気の抜け具合を観察した。かなんら荷重前とかわるところは観察されなかった。また、33cm四方に切断したシート状緩衝材1枚を地地下5cmの土中に埋設し、放置した。約6ヶ月後に埋設したシートを掘り起こしたところ原形をとどめないまでに崩壊していた。

【0057】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステルを原料に用いたシート状あるいはフィルム状緩衝材料は、独立した空気孔の空気密閉性に優れた緩衝機能を有し、被包装物をきわめて緊密に包装し長時間の輸送にも優れた機能を発揮する。また、使用後の廃棄にあたり、土中に埋設すれば6ヶ月後には元の状態をとどめないまでに崩壊するし、かつ低発熱量であるので容易に焼却することもできる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵
C08G 63/16
63/91
C08L 67:00

識別記号 庁内整理番号
NNE 7107-4J
NLL 7107-4J

FI

技術表示箇所